

Express Mail Label EV 326 567 556 US
Applicant: Shi-Ying LIN et al.
Title: Process for Preparing Hydrogen
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Through Thermo-chemical
Decomposition of
Water

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月30日

出願番号
Application Number:

特願2002-222185

[ST.10/C]:

[JP 2002-222185]

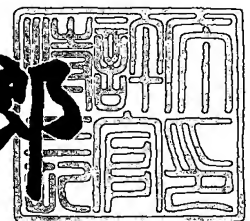
出願人
Applicant(s):

財団法人石炭利用総合センター
独立行政法人産業技術総合研究所

2003年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047033

【書類名】 特許願

【整理番号】 CG-NE-006

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 1/74

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区大京町 2 4 住友外苑ビル 7 F 石炭利用
総合センター内

【氏名】 林 石英

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総
合研究所つくばセンター内

【氏名】 幡野 博之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総
合研究所つくばセンター内

【氏名】 鈴木 善三

【特許出願人】

【識別番号】 598172653

【氏名又は名称】 財団法人 石炭利用総合センター

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【代理人】

【識別番号】 100112173

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 修身

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063496

【納付金額】	10,500円	
【その他】	国以外のすべての者の持分の割合	5 0 / 1 0 0
【提出物件の目録】		
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水の熱化学的分解による水素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaO の存在下で、石炭粉末と水とを、温度 $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の条件で実質上酸化剤を加えることなく反応させて、水を還元して水素を生成させる水素の製造方法において、石炭粉末及び CaO を微粉末にして混合微粉末とし、水蒸気発生装置から発生させた水蒸気と混合微粉末を流動層に供給し、 CaO が Ca(OH)_2 生成できる条件に主反応装置中の水蒸気分圧をコントロールすることにより、石炭粉末及び CaO の混合微粒子を粒子成長させながら、主反応装置中で水の熱化学的分解を行うことを特徴とする水の熱化学的分解による水素の製造方法。

【請求項2】 流動層の水蒸気分圧が、 600°C において、水蒸気分圧3気圧以上であり、 800°C において水蒸気分圧40気圧以上である請求項1に記載した水の熱化学的分解による水素の製造方法。

【請求項3】 混合微粉末の粒径が、 $0.005 \sim 0.05 \text{ mm}$ であり、成長した粒径が、 $0.05 \sim 0.35 \text{ mm}$ である請求項1に記載した水の熱化学的分解による水素の製造方法。

【請求項4】 主反応装置が流動層反応器であり、主反応装置の外壁が 600°C 以下に冷却された請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

石炭や石油などの有機物を高温高压で熱分解し水素ガスを製造する水素製造方法や、水性ガスからの水素の製造方法、水を電気分解する水素の製造方法等は、従来から知られている。

本発明は、このような水素を製造する技術分野に属し、その特徴とするところは、有機物中の炭素を酸化する際に発生する熱を利用し、高温高压の水を熱化学

的に分解し水素を選択的に製造する方法における改良発明に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

本発明者による特許第 2 9 7 9 1 4 9 号の超臨界による水素の製造方法の概要を示す。

上述の超臨界水中での有機物の 650℃での熱分解においてもガス中の水素の割合が高くないのは、有機物と超臨界状態の水との反応で形成されたガス中の一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素、水素が化学平衡にあるためである。平衡反応は、



の関係で記述される。

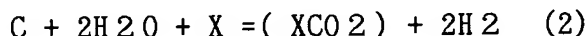
ここで反応器の温度、圧力の条件で二酸化炭素と反応し固体として固定する作用をし、それ自身はこの化学平衡関係になんら影響を与えない物質 (CaO) を予め過剰に反応場に共存させれば、ガス中の二酸化炭素の量はこの物質との反応により減少する。

【 0 0 0 3 】

この減少した二酸化炭素の量に対し前述の化学平衡関係を維持するためには、必然的に CO と H₂O との反応により CO₂ と H₂ を生成する方向に反応が進行する。生じた CO₂ は二酸化炭素吸収剤と反応し、ガスから除去される。

この結果最終的にはガス中には極く少量の一酸化炭素と二酸化炭素および多量の水蒸気と水素が存在する形で化学平衡となる。ガスと固体 (有機物中の灰分、未反応の二酸化炭素吸収剤および二酸化炭素を吸収して生じた固体物質の混合物) は冷却することにより水蒸気は水に戻るため分離することが可能となる。この結果有機物から水素を主成分とするガスを製造することが可能になる。

今、二酸化炭素吸収剤を X とすると化学反応式は



で記述できる。

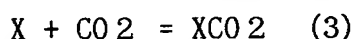
生成する水素ガスは水を起源とするもので、上記の総括反応式は有機物中の炭素と水から選択的に水素を製造することを示し、これは水の熱化学的分解反応と

見ることができる。

【 0 0 0 4 】

反応を駆動する熱源としては有機物の保有する炭素を酸化する際に発生する燃焼熱のほか、反応系に加えるCaOは水と反応してCa(OH)₂になるとき反応熱を放出するから当然このような熱も利用することができるが、不足する場合は外部から熱を加えることにより(2)式を進行させることができる。

物質Xを二酸化炭素吸収剤として用いる場合、

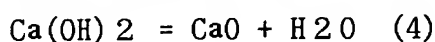


の反応を生じるためには、熱力学的に定まる温度以上でなければならない。

したがって、本発明の反応系の温度は必然的に上記反応式(3)の生じる温度以上となる。

二酸化炭素吸収剤としては、CaO、Ca(OH)₂が最も推奨される物質である。

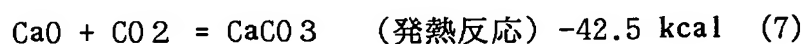
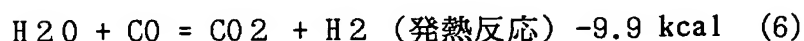
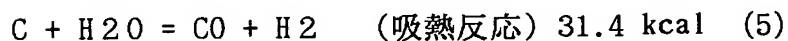
水酸化物は高温の条件では脱水反応



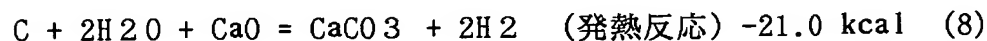
を生じるので、同種金属酸化物を最初から加えた場合と反応場は等しくなる。

【 0 0 0 5 】

主反応の反応熱は



従って総括の反応は、



となり、少なくとも正味発熱反応であり、熱力学的には自発的に進行することが予想できることが判っている。

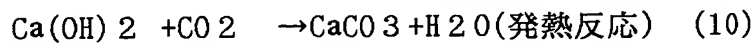
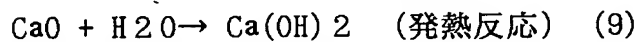
そして、石炭粉末を超臨界水と反応させ、超臨界水を還元して水素を生成させる方法であって、CaOを、少なくとも生成したすべての二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力220気圧以上温度600℃以上の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法を提唱している。

さらに、研究を続けた結果、次のようなことが判明して特願 2 0 0 0 - 1 1 2 5 5 8 号として既に出願している。

【0 0 0 6】

すなわち、2 2 0 気圧以上、6 0 0 ℃の超臨界という条件は、装置を作る上や、操業の安全性の点で厳しいものがあり、この発明を装置として具体化してゆくことを念頭において、もう少し緩やかな条件での水素の製造方法を探っていた。

発明者は鋭意研究の結果、6 0 0 ℃～9 0 0 ℃という温度条件で、圧力が3 0 気圧以上の条件下において、



の化学反応が優先的に起こる事実を見いだすに至った。

本発明者は反応器の温度を7 0 0 ℃に保持して、圧力を1 気圧～1 0 0 気圧まで変えて、水蒸気を反応器内に導入することにより、CaOが反応器内でCa(OH)₂に化学変化する様子を追跡した。

1 0 気圧以下では、殆どCaOはCa(OH)₂にならない。しかし3 0 気圧では、上記式(9)の発熱反応が起こって、反応器内の温度が上昇していることが確認できた。5 0 気圧、7 0 気圧、1 0 0 気圧ではもっと激しく反応していることが確認できた。

この実験はさらに我々にとっては思いもよらない結果をもたらしたのであった。

。

すなわち、Ca(OH)₂を経由して生成されるCaCO₃は、Ca(OH)₂を経由しないでダイレクトに、CaO→CaCO₃となったCaCO₃に比して、再利用のために熱分解してCaCO₃→CaOとする際の有効利用率が顕著な差異が見られることが判ったのである。

しかも、反応圧力に関しては、3 0 気圧まで下げても、水素の収率が思ったほど低下しないことが確認された。

本発明者はさらに研究を続けた結果、このような水素製造条件(特願 2 0 0 0 - 1 1 2 5 5 8 号参照)をより具体的なプラント装置として設計するための、原料の供給、水素の製造、炭酸ガス吸収物質の再生と循環、エネルギーの発生と消

費等の水素の製造プロセスを種々の角度から検討し、製造効率の良い水素の製造プロセスを提供しようとするものである。

本発明者は、実験結果から原料の微粉末化が有効であることを確認した。

すなわち、石炭およびCaOからなる試料を反応器に装填し、反応器を約600℃～800℃に保ちながら、高圧窒素源から、反応器内に窒素ガスを導入して、圧力を30気圧～60気圧程度に保持する。その後、ポンプ流量計で一定量の水を高圧水蒸気発生器に送り込み、発生した水蒸気を約600℃～800℃に保たれた反応器に送り込み、窒素ガスと置換する。

反応終了後、反応物を冷却器に送り、さらに固液分離した後、圧力調節器を経て、気液分離器に送り、気体をガス分析装置に送るものである。

石炭およびCaOを粉末化し、加圧成形してペレット化した試料が、単に粉末化しただけでペレット化しなかった試料に比して、多くの水素を発生していることが判り、微粉末化するのが有効であることを示している。

しかし、石炭およびCaOを粉末化して、ペレット化するよりも、微粉末のまま反応器に導入することができれば、その方が効率が良いことは明らかである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定条件の水とCaOと石炭微粉末を用いて、主反応装置の流動層に供給するとき、CaOと石炭微粉末の微粉末を混合したものが、最も効率よく反応することが判り、通常、混合微粉末の粒径が、0.005～0.05mmのものをを用いている。しかし、微粉末が細かすぎると主反応装置から気流に乗って装置外に運び出されてしまうという欠点が見つかった。

本発明は、混合微粉末の粒径が小さくとも、主反応装置内において粒子の成長が起こる条件について、種々の手法を試みた結果、主反応装置内において水蒸気分圧をコントロールすることにより、所望の粒子成長が起こることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

【課題を解決する手段】

すなわち、本発明は、CaOの存在下で、石炭粉末と水とを、温度600℃～800℃

の条件で実質上酸化剤を加えることなく反応させて、水を還元して水素を生成させる水素の製造方法において、石炭粉末及びCaOを微粉末にして混合微粉末とし、水蒸気発生装置から発生させた水蒸気と混合微粉末を流動層に供給し、CaOがCa(OH)₂生成できる条件に主反応装置中の水蒸気分圧をコントロールすることにより、石炭粉末及びCaOの混合微粒子を粒子成長させながら、主反応装置中で水の熱化学的分解で行うことを特徴とする水の熱化学的分解による水素の製造方法に関する。

ここで、水を還元して水素を生成させるという基本的な反応については、超臨界で行う場合と同様に反応が進んでいると考えられる。

さらに、必要に応じて、NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ からの群れより選ばれる1種又は2種以上を併用して、硫黄やハロゲンを反応器で捕捉し、生成するガス中に移行させることなく、最終的に水溶性の塩として回収できることも超臨界で行う場合と同様である。

本発明において、実質上酸化剤を加えないという意味は、酸化剤を加える必要がないという意味のほか、試料ないし原料を反応装置に装填するに際して、試料ないし原料の中に含まれる空気等をわざわざ除く必要はないという意味でもあり、この点についても、超臨界で行う場合と同様に、本発明の重要な構成要件の一つである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、石炭粉末及びCaOを0.005～0.05mm程度に粉碎し、双方を気流搬送でガス化炉内（主反応装置）中の流動層に供給しする。同伴ガスは高温水蒸気或いは製品ガス(CH₄)或いは他のガスである。同時に高温水蒸気を炉内に供給する。

入り口でCaOはまずH₂Oと反応してCa(OH)₂になり、熱を発生する。石炭はこの熱を利用して熱分解し、ガス、タール及びチャーを生成する。

その後Ca(OH)₂とチャーの粉末は造粒された粒子と一緒に炉内で流動化する。

流動層内にはCa(OH)₂はCO₂及びH₂Sを吸収し、CaCO₃及びCaSにし、さらに熱を発生する。タール及びチャーはその熱を利用し水蒸気とガス化して、CO及び水素を

生成する。COが水蒸気と反応にして H_2 と CO_2 を生成するなど諸反応によって、高濃度水素を最終的に生成する。

造粒された粒子は反応後流動層ガス化炉から排出され、力焼装置（CaO再生器）でCaOに再生し、再び吸収剤として利用される。

また、力焼装置（CaO再生器）では、 $CaCO_3 \rightarrow CaO$ の反応が進み、純炭酸ガスを回収できる。

さらに、主反応装置は、移動層型であり、反応を進行させながら、気体や液体はむろんのこと、固体を取り出すことが出来る。また、主反応装置の外壁は600℃以下に保つ。 $CaCO_3$ が主反応装置の内壁に沈着しないようにする必要がある。例えば石炭には硫黄が含まれるから、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 K_2CO_3 からなる群れより選ばれる1種又は2種以上を併用して、硫黄を反応器で捕捉できるが、脱硫は従来知られた方法で行っても良い。

また、本発明の熱化学的分解による水素の製造プロセスは、適宜、熱交換器を必要とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の実施の形態は以下のとおりである。

(1) CaOの存在下で、石炭粉末と水とを、圧力30気圧以上温度600℃～800℃の条件で実質上酸化剤を加えることなく反応させて、水を還元して水素を生成させる水素の製造方法において、石炭粉末及びCaOを微粉末にして混合微粉末とし、水蒸気発生装置から発生させた水蒸気と混合微粉末を流動層に供給し、CaOが $Ca(OH)_2$ 生成できる条件に主反応装置中の水蒸気分圧をコントロールすることにより、石炭粉末及びCaOの混合微粒子を粒子成長させながら、主反応装置中で水の熱化学的分解で行うことを特徴とする水の熱化学的分解による水素の製造方法。

(2) 流動層の水蒸気分圧が、600℃において、水蒸気分圧3気圧以上であり、800℃において水蒸気分圧40気圧以上である上記1に記載した水の熱化学的分解による水素の製造方法。

(3) 混合微粉末の粒径が、0.005～0.05mmであり、成長した粒径

が、0.05～0.35 mmである上記1に記載した水の熱化学的分解による水素の製造方法。

(4) 主反応装置が流動層反応器であり、主反応装置の外壁が600℃以下に冷却された上記1ないし上記6のいずれかの一つに記載された水素の製造プロセス。

【0011】

【発明の具体的実施】

図1に、本発明の具体的な粉粒子連続供給高圧反応装置の全体図を示すが、本発明はこれに拘束されるものではない。

搬送ガス(N_2)により、微粒子状の石炭／酸化カルシウム(Coal/Cao)は、主反応装置の入り口①に供給される。同時に、水蒸気発生装置からの水蒸気は、主反応装置の入り口①に供給される。

より具体的には、太平洋炭をボールミールで粉碎し、市販CaO粉末と一定割合で混合して石炭/CaO混合試料を作った。混合試料を N_2 ガスによって、定量的に下部から反応器に供給した。高圧高温水蒸気も同時に炉内に供給した。反応器の入り口から混合試料が水蒸気と接触反応しながら上昇し、上部から排出した。固体粒子はサイクロンにより回収し、気体と液体はフィルタのところで分離した。ガスを分析器装置に供給し組成を分析した。

(ガス化反応からの固体及び気体生成物)

第2図及び第3図には炉の入り口(チェックポイント①)及び炉内残留粒子(チェックポイント②)の固体分析を示す。

炉入り口試料のTG分析結果から $Ca(OH)_2$ 分解及び炭素燃焼の重量減だけを測定した。 $Ca(OH)_2$ 分解の重量減から、供給されたCaOの殆どが水蒸気と反応して $Ca(OH)_2$ になったことがわかる。

炉内残留粒子のTG分析結果から、 $Ca(OH)_2$ 分解の重量減少が大幅に縮小し、代わりに $CaCO_3$ 分解の重量減少は主となったことがわかる。このことが入り口で生成した $Ca(OH)_2$ は石炭熱分解・ガス化から発生した CO_2 ガスを吸収して $CaCO_3$ になったことを示す。

これは、水蒸気分圧が非常に大きな役割を演じていることが解る。ちなみに

、水蒸気分圧を 0.47 気圧に低下させると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成が起こらないことが分かる。

【0012】

排ガス中の成分（チェックポイント③）を表1に示す。

N_2 と H_2O を除けば、生成ガスだけを見ると、 H_2 ガスが約80%あり、残りが CH_4 、 CO_2 及び CO が殆どないことがわかる。また排ガス中に H_2S 、 NH_3 及びタールの存在が少ない。

試料、運転条件及び排ガス成分（チェックポイント③）を表1にまとめて示す。

【表1】

第1表 運転条件及び生成ガス組成

試料:	石炭/CaO 比		粒子径					
	1/2.1 wt/wt		0.005mm					
運転条件:	温度	压力	水蒸気分圧	運転時間				
	650℃	50 気圧	24 気圧	2 時間				
ガス組成:	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	Tar
	78%	17%	2.7%	0	2.0%	2ppm	0	0

（炉内残留粒子の成長）

【0013】

第4図には混合試料および炉内残留粒子のSEM写真を示す。混合試料の粒子径は約5 μm 程度であった。また、650℃、30気圧試験後の炉内残留の粒子径は元試料の約倍ぐらいしか変わらなかった。

しかし、650℃、50気圧試験の炉内残留粒子を見ると、粒子径はかなり成長し、丸く造粒されたことがわかる。成長した粒子径のサイズはさまざまがあるが、大きいのは元試料の約50倍に、250 μm に増大した。

これは、 CaO が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成できる条件に主反応装置中の水蒸気分圧及びガス流速をコントロールすることにより、石炭粉末及び CaO の混合微粒子を粒子成長させることができることを物語っている。

【0014】

表1の結果は、あくまで本発明を特定の条件で行ったものに過ぎず、原料や主反応装置における反応率、抜き出す CaO /灰 (Ash) などを変えることにより、

水素ガスの量はもちろん副製する炭酸ガスの量をコントロールすることができることは言うに及ばない。

【0 0 1 5】

【発明の効果】

主反応装置内において粒子の成長が起こる条件について、種々の手法を試みた結果、主反応装置内において水蒸気分圧及び流速をコントロールすることにより、所望の粒子成長が起こることを見出し、CaOと石炭微粉末の微粉末を混合したものを直接主反応装置の流動層に供給することができ、最も効率よく反応する水の熱化学的分解による水素の製造方法を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 粉粒子連続供給高圧反応装置の概略図

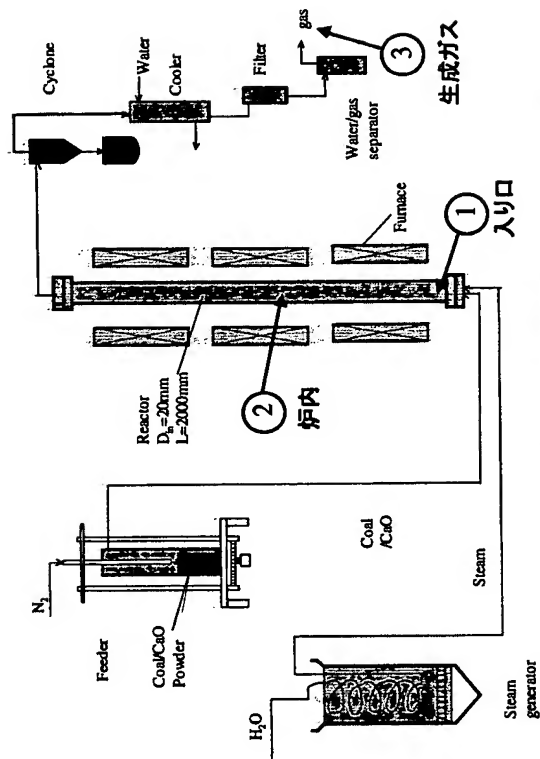
【図2】 炉の入り口における固体分析の説明図

【図3】 炉内における固体分析の説明図

【図4】 成長した粒子の電子顕微鏡写真

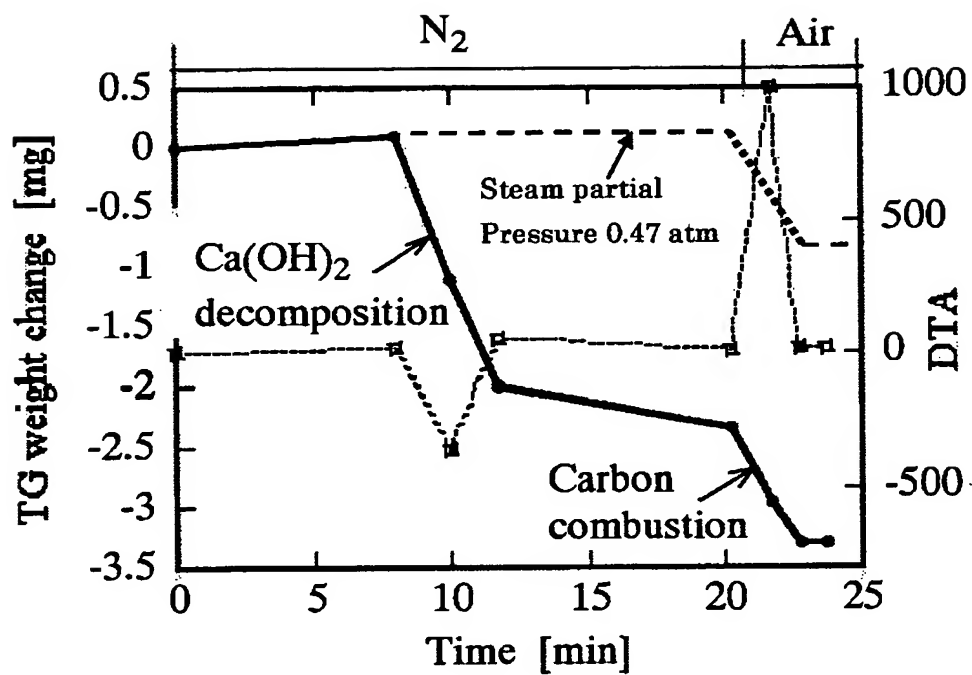
【書類名】 図面

【図 1】



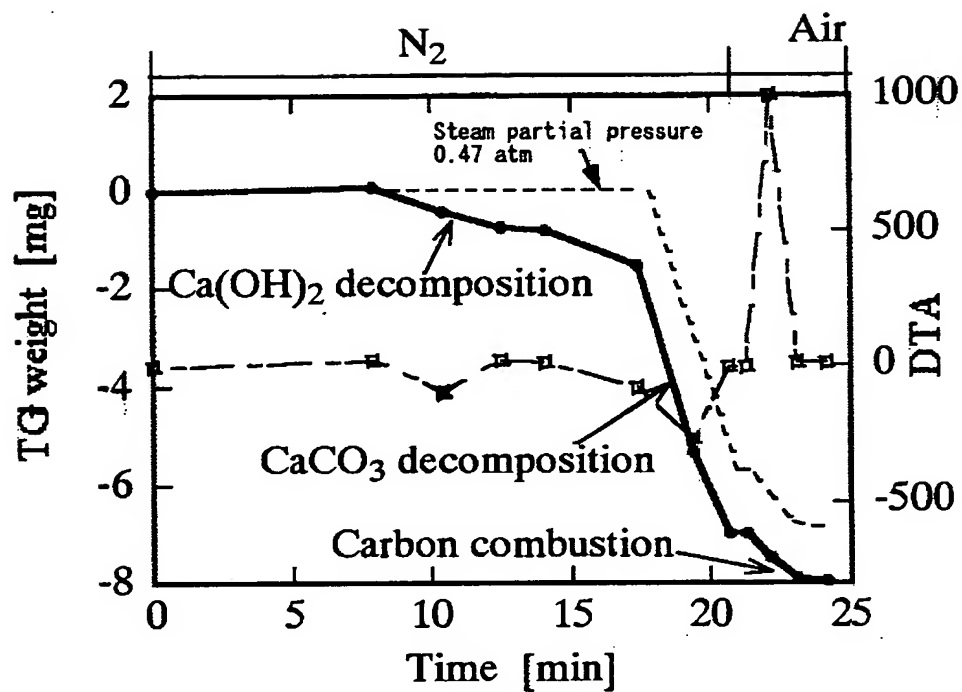
第1図 粉粒子連続供給高圧反応装置

【図 2】



第 2 図 炉の入り口 (チェックポイント①)
の固体分析

【図3】



第3図 炉内粒子 (チェックポイント②)
の固体分析

【図4】



第4図 造粒された層内粒子

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CaO と石炭微粉末の微粉末を混合したものを直接主反応装置の流動層に供給することができ、最も効率よく反応する水の熱化学的分解による水素の製造方法を提供する。

【課題を解決する手段】 CaO の存在下で、石炭粉末と水とを、温度 600°C ～ 800°C の条件で実質上酸化剤を加えることなく反応させて、水を還元して水素を生成させる水素の製造方法において、石炭粉末及び CaO を微粉末にして混合微粉末とし、水蒸気発生装置から発生させた水蒸気と混合微粉末を流動層に供給し、 CaO が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成できる条件に主反応装置中の水蒸気分圧をコントロールすることにより、石炭粉末及び CaO の混合微粒子を粒子成長させながら、主反応装置中で水の熱化学的分解で行うことを特徴とする水の熱化学的分解による水素の製造方法。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 2 1 8 5
受付番号	5 0 2 0 1 1 2 6 9 0 8
書類名	特許願
担当官	鎌田 柁規 8 0 4 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 7月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598172653]

1. 変更年月日 1998年11月11日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区六本木6-2-31 東京日産ビル7階
氏 名 財団法人石炭利用総合センター
2. 変更年月日 2002年10月18日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都新宿区大京町24
氏 名 財団法人石炭利用総合センター

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所